

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

10/507012

PCT/JP03/02772

08 SEP 2004

10.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2002年 3月 8日

REC'D 06 JUN 2003

出願番号  
Application Number:

特願2002-064416

WIPO PCT

[ST.10/C]:

[JP2002-064416]

出願人  
Applicant(s):

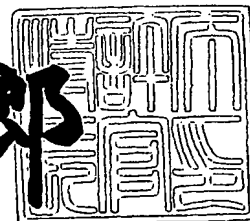
サカタインクス株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3036648

【書類名】 特許願

【整理番号】 SX21A

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09C 1/56

【発明の名称】 処理カーボンプラック及びその用途

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市西区江戸堀1丁目23番37号 サカタインクス  
株式会社内

【氏名】 加野 仁紀

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市西区江戸堀1丁目23番37号 サカタインクス  
株式会社内

【氏名】 伊藤 和典

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市西区江戸堀1丁目23番37号 サカタインクス  
株式会社内

【氏名】 北岡 直幸

【特許出願人】

【識別番号】 000105947

【氏名又は名称】 サカタインクス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

【識別番号】 100112025

【弁理士】

【氏名又は名称】 玉井 敬憲

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0014815

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 処理カーボンブラック及びその用途

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボジイミド基を有するカルボジイミド化合物を用いて処理してなる処理カーボンブラックであって、

該カルボジイミド化合物は、分子内にポリエステル側鎖を有し、かつカルボジイミド当量が100～50000のものであることを特徴とする処理カーボンブラック。

【請求項2】 前記カルボジイミド化合物は、ポリエステル側鎖がカルボジイミド基との反応により分子内に導入されてなるものであることを特徴とする請求項1記載の処理カーボンブラック。

【請求項3】 前記カルボジイミド化合物は、ポリエステル側鎖がカルボジイミド基と、カルボキシル基、水酸基又はアミノ基との反応により分子内に導入されてなるものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の処理カーボンブラック。

【請求項4】 前記ポリエステル側鎖は、式量200～10000のポリエステル鎖であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の処理カーボンブラック。

【請求項5】 前記ポリエステル側鎖は、ポリカプロラク톤の開環重合によって得られるポリエステル鎖である

ことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の処理されたカーボンブラック

。

【請求項6】 前記処理カーボンブラックは、前記カルボジイミド化合物のカルボジイミド基と、カーボンブラック表面のカルボキシル基とを反応させてなることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の処理カーボンブラック。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の処理カーボンブラックを含有する

ことを特徴とするカーボンブラック分散体。

【請求項8】 請求項1～6のいずれかに記載の処理カーボンブラックを含有す

る

ことを特徴とするブラックマトリックス用レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は処理カーボンブラックとその用途に関し、より詳しくは、インキや塗料の分野で利用されたときに、高い顔料濃度でも良好な流動性と分散安定性を有し、さらに、高絶縁性で、液晶カラーフィルタのブラックマトリックス材料としても有用な処理カーボンブラック、カーボンブラック分散体及びブラックマトリックス用レジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

各種インキや塗料等の分野において、カーボンブラックは黒色度の高い顔料として広く利用されているが、一次粒子径が微細な上に多孔質で比表面積が大きいため、高濃度化や分散安定化が困難な顔料でもある。そこで、従来より、カーボンブラック自体の処理（表面処理・改質）や、カーボンブラックに良好な濡れ性（吸着性）を有する分散剤や添加剤の開発等、高濃度化や分散安定性向上に関する多くの研究が行われてきた。

【0003】

例えば、古くから、酸性カーボンブラックに対して、塩基性基を有する分散剤を利用して、酸-塩基の親和力によってカーボンブラック表面に分散剤を吸着させる方法等が知られている。また、アジリジン基、イソシアネート基、エポキシ基等の官能基を有する分散剤を、カーボンブラック表面の主にカルボキシル基と反応させてグラフト化する方法等も利用されている。

しかしながら、このような酸-塩基の親和力程度では、カーボンブラック表面に分散剤を吸着させる効果が充分とはいえず、また、官能基によるグラフト化においても高濃度時の流動性や分散安定性を改善するまでには至っていない。

【0004】

それに対して、本願出願人は、上記の問題を解決するために、分子内にカルボジ

イミド基を有する分散剤をカーボンブラックの表面にグラフト化させることにより、極めて安定的に微細な分散状態を維持できる処理カーボンブラックを開発し、特願平2000-399450号で提案している。

さらに、本願出願人が提案するこのような処理カーボンブラックは、通常の印刷インキ等で有効に利用される他、形成される皮膜が高い絶縁性を有するため、高絶縁性が要求される遮蔽層を形成する分野での需要が見込まれている。例えば、カラー液晶ディスプレイで利用されるブラックマトリックス用レジスト組成物もその一つである。このような処理カーボンブラックにおいて、さらに様々な分野でより有効に利用されるようにするため、高濃度であっても良好な流動性を有し、分散安定性が高く、さらに高絶縁性の皮膜を形成することが可能となるように、これらの基本性能がより向上されたものとなるように工夫する余地があった。

#### 【0005】

一般に、カラー液晶ディスプレイでは、決められた区画ごとに、偏向板と電氣的に配向方向が変化する液晶材料と電極との組み合わせにより、バックライトから照射された光の光量を制御し、ガラス基板上に赤緑青のカラー薄膜を形成したカラーフィルタを透過させることにより、中間諧調を含むフルカラーの電子画像がディスプレイ上で表示できるようになっている。

#### 【0006】

さらに、各色の光の間で高いコントラストを得るために、カラー薄膜の位置する部分のみに格子状の開口部を有する、遮光性のブラックマトリックスが設けられるが、従来は、カラーフィルタのガラス基板上に蒸着等の薄膜形成手段でCr、Ni、Al等の金属薄膜を形成した後、開口部となる部分をエッチング等の手段で除去する方法が利用されていた。しかしながら、この方法では、作業工程が多く効率的でない、金属皮膜が反射してコントラストが低下する、コストがかかる、廃液処理が必要である等、多くの面で問題を有していた。

そこで、簡易なブラックマトリックスの形成手段として、遮光性材料を含有するレジスト組成物の印刷・塗工が提案されており、安価な遮光性材料としてカーボンブラックの利用が望まれている。

#### 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

このように、ブラックマトリックスをカラーフィルタのガラス基板上に設ける方法では、後から開口部にカラー薄膜を形成させることになるが、位置合わせのマージンとしてブラックマトリックス薄膜とカラー薄膜の重なった部分がツノ状に盛り上がり、表示むらが発生するという問題がある。従って、ツノ状の盛り上がりを抑えるために、ブラックマトリックスをより薄膜状で設ける必要があるが、カーボンブラックを遮光性材料としたインキ組成物では、そのまま膜厚を薄くすると遮光性が低下して、十分なコントラストが得られないという問題が発生する。

## 【0008】

さらに、この問題を解決するために、カーボンブラックの含有濃度を高くすると、上述したようにレジスト組成物の流動性が低下して、均一な厚みのブラックマトリックスを設けることができなくなる。

一方、最近では、応答速度が速く、視野角が広い等の優れた特徴を有する薄膜トランジスタ（Thin Film Transister; TFT）方式の液晶カラーディスプレイも多く利用されているが、このような方式では、アクティブ素子アレイと呼ばれる金属膜、駆動電極、トランジスタ膜、絶縁層等を積層した基板側に、さらにブラックマトリックスを形成し、カラー薄膜のみを形成したカラーフィルタと合わせることで、開口率を高くすることを可能にしている。

## 【0009】

しかしながら、カーボンブラックが導電性材料であるため、それを含有するブラックマトリックスを通して、隣接する駆動電極が電氣的に導通してしまい、正常にスイッチ作用が得られないという問題があり、ブラックマトリックスと駆動電極の間の絶縁層を設けるといふ余分な工程が必要となる。この余分な工程を排除するために、ブラックマトリックスを形成する皮膜では高い絶縁性が求められるが、皮膜中のカーボンブラックの含有濃度が高くなればなるほど、絶縁性が低下することになる。

## 【0010】

このような多くの理由から、薄膜で高い遮光性を有し、しかも高絶縁性のブラックマトリックスを形成することは非常に困難となっている。

そこで、本発明が解決しようとする課題は、分散媒体中に分散したときに、高濃度であっても良好な流動性を有し、分散安定性が高く、さらに高絶縁性の皮膜を形成することが可能な、処理されたカーボンブラックを提供することである。

#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

本願出願人は、先に提案した、分子内にカルボジイミド基を少なくとも1つ有する化合物による、カーボンブラック表面へのグラフト化技術に関する研究をさらに押し進めた結果、ポリエステル分子鎖を側鎖として分子内に導入した化合物を利用することにより、前記課題を全て解決し得る処理カーボンブラックが得られることを見出し、本発明を完成させたものである。

#### 【0012】

すなわち、本発明は、(1) カルボジイミド基を有するカルボジイミド化合物を用いて処理してなる処理カーボンブラックであって、上記カルボジイミド化合物は、分子内にポリエステル側鎖を有し、かつカルボジイミド当量が100～50000のものである処理カーボンブラックに関する。

#### 【0013】

また、本発明は、(2) 上記カルボジイミド化合物が、ポリエステル側鎖がカルボジイミド基との反応により分子内に導入されてなるものである上記(1)記載の処理カーボンブラックに関する。

また、本発明は、(3) 上記カルボジイミド化合物が、ポリエステル側鎖がカルボジイミド基と、カルボキシ基、水酸基又はアミノ基との反応により分子内に導入されてなるものである上記(1)又は(2)に記載の処理カーボンブラックに関する。

#### 【0014】

また、本発明は、(4) 上記ポリエステル側鎖が、式量200～10000のポリエステル鎖である上記(1)～(3)のいずれかに記載の処理カーボンブラックに関する。



また、本発明は、(5) 上記ポリエステル側鎖が、ポリカプロラク톤の開環重合によって得られるポリエステル鎖である上記(1)～(4)のいずれかに記載の処理カーボンブラックに関する。

【0015】

また、本発明は、(6) 上記処理カーボンブラックが、上記カルボジイミド化合物のカルボジイミド基と、カーボンブラック表面のカルボキシル基とを反応させてなる上記(1)～(5)のいずれかに記載の処理カーボンブラックに関する。

また、本発明は、(7) 上記(1)～(6)のいずれかに記載の処理カーボンブラックを含有するカーボンブラック分散体に関する。

また、本発明は、(8) 上記(1)～(6)のいずれかに記載の処理カーボンブラックを含有するブラックマトリックス用レジスト組成物に関する。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明は、分子内にカルボジイミド基とポリエステル側鎖とを、少なくとも1つ有するカルボジイミド化合物を用いて処理されたカーボンブラックである。なお、ここで「ポリエステル側鎖」とは、カルボジイミド化合物を主鎖としたときに、主鎖から枝分れの状態にあるポリエステル鎖をいうものである。

【0017】

そして、かかる処理カーボンブラックでは、カルボジイミド化合物の分子内に存在するカルボジイミド基が、カーボンブラック表面に存在するカルボキシル基や水酸基等の官能基と反応して、共有結合による強い吸着力を持たせることができる。さらにこの処理カーボンブラックを分散媒体中に分散したときに、側鎖として存在するポリエステル鎖が、分散媒体中でドメインを形成して立体障害等の作用をすることから、カーボンブラックを分散媒体中に安定的に分散させることができるものと考えられる。

【0018】

また、このようなカーボンブラックを含有してなるブラックマトリックス用レジスト組成物では、上記カルボジイミド化合物や皮膜形成樹脂等の絶縁性材料でカーボンブラック表面が被覆された状態となり、高い絶縁性が得られるものと考え

られる。

#### 【0019】

以下、本発明の処理カーボンブラック、並びに、それを含有してなるカーボンブラック分散体及びブラックマトリックス用レジスト組成物についてさらに詳細に説明する。

#### 【0020】

本発明のカーボンブラックの処理に利用するカルボジイミド化合物は、分子内にポリエステル側鎖を有するが、特に好ましくは、カルボジイミド基とそれに反応可能な官能基との反応を利用して、ポリエステル側鎖を分子内に導入した化合物が利用できる。なお、本発明において、このようなカルボジイミド基と官能基との反応をグラフト化反応、その方法で導入されたポリエステル鎖をグラフト化ポリエステル鎖と呼ぶこともある。本発明において、カルボジイミド化合物は、1種又は2種以上を用いることができる。

#### 【0021】

そして、このようなグラフト化ポリエステル鎖を有するカルボジイミド化合物としては、まず、第一の例として、分子内にカルボジイミド基を2つ以上有する化合物をもとに、グラフト化反応によりポリエステル側鎖を1つ以上付加する（残余のカルボジイミド基も1つ以上とする）方法で得られる化合物を挙げることができる。

#### 【0022】

ここで、上記カルボジイミド基を2つ以上有する化合物としては、例えば、有機溶媒中で、カルボジイミド化触媒の存在下、ジイソシアネート化合物を脱炭酸反応によりカルボジイミド化して得られるカルボジイミド化合物が利用でき、具体的に脱炭酸反応させるジイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等、脂肪族、脂環族、芳香族、芳香脂肪族ジイソシアネート化合物を挙げることができる。

## 【0023】

なお、得られる化合物の分子内にカルボジイミド基を2つ以上有するのに十分な条件下においては、モノイソシアネート化合物を併用してもよく、その場合に利用可能なモノイソシアネート化合物としては、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、ブチルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、フェニルイソシアネート等を挙げる事ができる。

## 【0024】

また、利用可能な有機溶媒としては、沸点が高く、かつ、イソシアネート化合物や生成するカルボジイミド基を有する化合物と反応するような活性水素を持たないものであり、具体的には、トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン等の芳香族炭化水素；ジエチレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジブチレート、ヘキシレングリコールジアセテート、グリコールジアセテート、メチルグリコールアセテート、エチルグリコールアセテート、ブチルグリコールアセテート、エチルジグリコールアセテート、ブチルジグリコールアセテート等のグリコールエーテルエステル類；エチルブチルケトン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸アミル、プロピオン酸プロピル、酪酸エチル等の脂肪族エステル等を挙げる事ができる。

## 【0025】

また、利用可能なカルボジイミド化触媒としては、ホスホレン類やホスホレンオキサイド類等が挙げられ、具体的には、1-エチル-3-メチル-3-ホスホレンオキサイド、1-フェニル-3-メチル-3-ホスホレンオキサイド、1-フェニル-3-メチル-2-ホスホレンオキサイド等が例示できる。

これらの材料を用いて、イソシアネート基の脱炭酸反応を行う方法としては、既知の方法が利用でき、例えば、窒素雰囲気下で、100～200℃の反応温度で行うことができる。

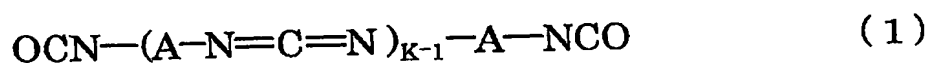
## 【0026】

このような方法を用いて、例えば、K ( $\geq 3$ ) モルのジイソシアネート化合物を脱炭酸して得られる化合物は以下の一般式(1)で、また、(K-1) モルのジイソシアネート化合物と2モルのモノイソシアネート化合物を脱炭酸して得られ

る化合物は、以下の一般式（2）で表すことができる。これらは、ポリカルボジイミド化合物ともいう。

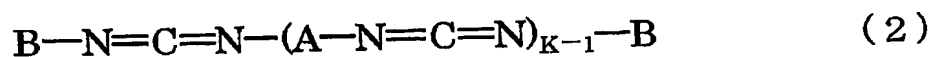
【0027】

【化1】



【0028】

【化2】



【0029】

なお、上記一般式中、Aは、ポリカルボジイミド化合物の合成に用いたジイソシアネート化合物のイソシアネート基を除く残基、Bは、ポリカルボジイミド化合物の合成に用いたモノイソシアネート化合物のイソシアネート基を除く残基である。

【0030】

本発明では、上記のような方法を用いて得た、分子内に2つ以上のカルボジイミド基を有する化合物に、さらにグラフト化反応によりポリエステル側鎖を導入して、分子内にカルボジイミド基及びグラフト化ポリエステル鎖とを、それぞれ少なくとも1つ含有するカルボジイミド化合物とする。

【0031】

そして、グラフト化反応によりポリエステル側鎖を分子内に導入する代表的な方法としては、カルボジイミド基と反応可能な官能基を有するポリエステル化合物を用いて、それぞれ、カルボジイミド基と当該官能基とを反応させる方法が利用できる。

【0032】

ここで、カルボジイミド基と反応可能な官能基としては、例えばカルボキシ基、水酸基、アミノ基等を挙げることができ、このような官能基を有するポリエステル化合物としては、オキシカルボン酸、モノアルコール、低分子ジオール化合

物等を開始剤とした環状エステル化合物の開環重合化合物、オキシカルボン酸の自己重縮合化合物、低分子ジオール化合物と低分子ジカルボン酸化合物とを重縮合させて得られる化合物を挙げる事ができる。

すなわち本発明においては、カルボジイミド化合物は、ポリエステル側鎖がカルボジイミド基との反応により分子内に導入されてなるものであることが好適である。より好ましくは、ポリエステル側鎖がカルボジイミド基と、カルボキシル基、水酸基又はアミノ基との反応により分子内に導入されてなるものである。また、後述するように、ポリエステル側鎖が、ポリカプロラクトンの開環重合によって得られるポリエステル鎖であることが好ましい。

### 【0033】

より具体的に、環状エステル化合物の開環重合化合物としては、例えば、乳酸、カブロン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等のモノ又はポリオキシカルボン酸を開始剤として用い、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、2-メチルカプロラクトン、4-メチルカプロラクトン、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン等の環状エステル化合物を開環重合して得られるカルボキシル基と水酸基を含有するポリエステル化合物、メタノール、エタノール等の低分子モノオール化合物を開始剤として用い、上記環状エステル化合物を開環重合して得られるポリエステルモノオール化合物、エチレングリコール、プロピレングリコール等の低分子ジオール化合物を開始剤として用い、上記環状エステル化合物を開環重合して得られるポリエステルジオール化合物を挙げる事ができる。

### 【0034】

また、オキシカルボン酸の自己重縮合化合物としては、乳酸、カブロン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等のモノオキシカルボン酸を重縮合して得られる、カルボキシル基と水酸基を含有するポリエステル化合物を挙げる事ができる。

さらに、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等の直鎖状グリコール類、1,2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、エチルブチルプロパンジオール等の分岐グリコール類等の低分子ジオール化合物成

分と、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸等の飽和及び不飽和脂肪族ジカルボン酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸等の低分子ジカルボン酸化合物成分とを、低分子ジオール化合物の過剰存在下で反応させて、ポリエステルジオール化合物を得ることができる。

# 【0035】

これらのポリエステル化合物の中でも、カルボジイミド基との反応性の面からはカルボキシル基の方が有利である。特にジオール化合物はグラフト化反応の間に架橋してゲル化を起こす可能性があり、また、もととなるポリカルボジイミド化合物がさらにイソシアネート基を有する場合(例えば、先の一般式1で表されるポリカルボジイミド化合物)、カルボジイミド基より先にイソシアネート基との反応が起こり、反応の制御が困難となる。

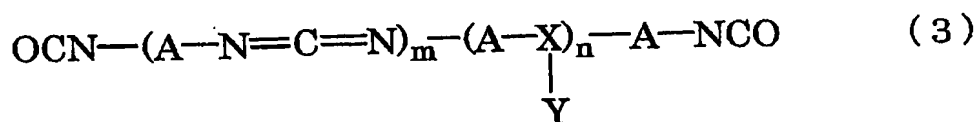
そこで、官能基が水酸基のみのポリエステル化合物については、さらに、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸等の酸無水物を反応させて、カルボキシル基を一つ含有ポリエステル化合物を得てから、グラフト化反応させることが望ましい。

# 【0036】

上記で例示したグラフト化ポリエステル鎖を分子内に少なくとも1つ有する化合物は、さらに、カルボジイミド基を少なくとも1つ有する必要がある、例えば、上記一般式(1)で表されるポリカルボジイミド化合物を $K-1=m+n$ 個としたとき、下記一般式(3)で表されるカルボジイミド化合物を得るものである。

# 【0037】

## 【化3】



# 【0038】

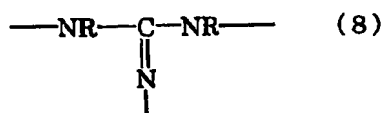
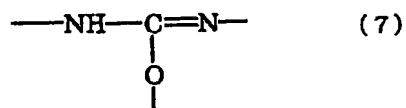
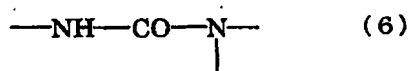
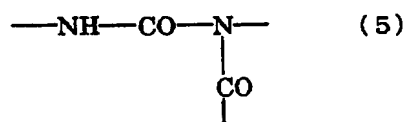
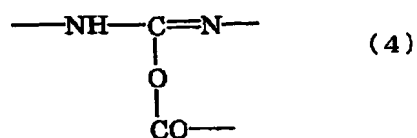
ここで、Xはカルボジイミド基とそれに反応可能な官能基を反応させて得られる3価の連結基、Yはポリエステル鎖、Aは上記と同じ定義であり、m及びnは1以上の整数を表す。

【0039】

なお、上記Xで表される3価の連結基として、例えば、カルボジイミド基とカルボキシル基との反応から形成される連結基は、以下の一般式(4)、(5)、カルボジイミド基と水酸基との反応から形成される連結基は、以下の一般式(6)、(7)、カルボジイミド基とアミノ基との反応から形成される連結基は、以下の一般式(8)で表される。

【0040】

【化4】



【0041】

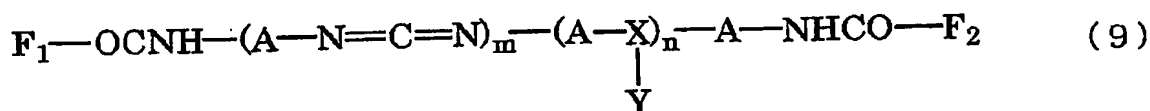
上記一般式中、Rは水素原子又は炭素数1以上の炭化水素基を表す。

【0042】

さらに一般式(3)で表されるカルボジイミド化合物は、分子内にイソシアネート基を有するが、イソシアネート基と反応可能な官能基を有する化合物を反応させることも可能であり、下記一般式(9)で表される化合物も本発明のカルボジイミド化合物として利用することができる。

【0043】

【化5】



【0044】

上記一般式中、 $F_1$  及び  $F_2$  は、それぞれ独立に、異なる構造を有しても良い、イソシアネート基と反応可能な官能基を有する化合物の、当該官能基の活性水素の1つを除く残基を表す。

【0045】

このようなイソシアネート基と反応可能な官能基を有する化合物としては、残余のカルボジイミド基と反応性が低くて、先にイソシアネート基と選択的に反応する化合物が好ましく、例えば、メタノール、エタノール等の低分子モノアルコール化合物、上記水酸基を含有するポリエステル化合物、ポリアルキレングリコールとそのモノアルキルエステル化合物、ポリメチルメタクリレートジオール、ポリブチルメタクリレートジオール、ポリ2-エチルヘキシルメタクリレートジオール等の水酸基含有ポリアクリル化合物といったような水酸基含有化合物を挙げることができる。

【0046】

その中でも、好ましくは式量が500～5000程度のポリエステル鎖、ポリエーテル鎖、又は、ポリアクリル鎖であり、特に本発明の後記するブラックマトリックス用レジストインキ組成物として利用したときに、上記ポリエステル鎖ではカーボンブラックの分散安定性が良好となり、また、ポリエーテル鎖ではブラックマトリックスを得るために露光後の現像特性が良化し、ポリアクリル鎖では高絶縁性皮膜が得られるという特徴がある。



## 【0047】

なお、以上に挙げた反応、すなわち、上記の水酸基含有化合物を開始剤とした環状エステル化合物の開環反応、オキシカルボン酸の重縮合反応、低分子ジオール化合物と低分子ジカルボン酸化合物との縮重合反応、水酸基含有エステル化合物と酸無水物の開環反応、カルボジイミド基と、カルボキシル基や水酸基等との反応、更にはイソシアネート基と水酸基等との反応は常法が利用できる。

また、このカルボジイミド化合物は、カルボジイミド基及びグラフト化ポリエステル鎖とを、それぞれ少なくとも1つ含有する化合物であれば良く、各反応材料を反応させる順序が異なっても、最終的に得られる化合物が同一の分子構造を有すれば、得られる性能も異なるものではない。

## 【0048】

従って、上記一般式(9)の化合物において、グラフト化ポリエステル鎖を導入するために、先にカルボキシル基含有ポリエステル化合物を合成後、カルボジイミド基に反応させてグラフト化ポリエステル鎖とする方法を説明したが、先にオキシカルボン酸をカルボジイミド基に反応させて、水酸基をカルボジイミド化合物の分子内に導入した後、環状ポリエステル化合物を開環重合させて、ポリエステル鎖をグラフト結合する方法であっても良い。

## 【0049】

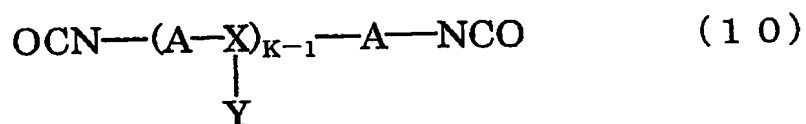
さらに、先にイソシアネート基と、それに反応可能な官能基とを反応させた後、グラフト化を行っても良く、そして、これらの反応の順序については、好ましくない副反応生成物の最も少なくなるような条件で合成することが望ましい。

## 【0050】

分子内にグラフト化ポリエステル鎖を有するカルボジイミド化合物の第二の例としては、上記一般式(1)で表される化合物と、カルボジイミド基の全てをグラフト化ポリエステル鎖とした下記一般式(10)で表される化合物をもとに、次の方法から得られる化合物を挙げる事ができる。

## 【0051】

【化6】



【0052】

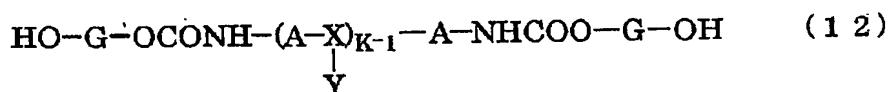
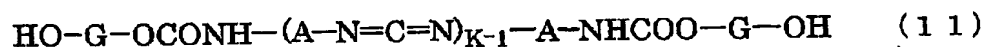
上記一般式中、X、Y、Z、A及びKは全て上記と同じ定義である。

【0053】

まず、一般式(1)で表される化合物、又は、一般式(10)で表される化合物のどちらか一方を用い、両末端のイソシアネート基にジオール化合物を反応させて、両末端が水酸基の化合物を得る。例えば、一般式(1)で表される化合物1モルとジオール化合物2モルを反応させて得られる化合物は、下記一般式(11)で表され、一方、一般式(10)で表される化合物1モルとジオール化合物2モルを反応させて得られる化合物は、下記一般式(12)で表される。

【0054】

【化7】



【0055】

上記一般式中、Gはジオール化合物の、イソシアネート基と反応した水酸基を除く残基を表す。

【0056】

そして、上記のカルボジイミド基を有するジオール化合物(一般式(11)で表される化合物)に対して、グラフト化ポリエステル鎖を有するジイソシアネート化合物(一般式(10)で表される化合物)、その逆として、グラフト化ポリエステル鎖を有するジオール化合物(一般式(12)で表される化合物)に対して、カルボジイミド基を有するジイソシアネート化合物(一般式(1)で表される

化合物)を反応させて得られる化合物は、本発明で利用可能である。

【0057】

さらに、ポリカルボジイミド化合物の代わりや併用成分として、モノカルボジイミド化合物や、モノカルボジイミド化合物にグラフト化ポリエステル鎖を導入した化合物等を利用する等の他の組み合わせからでも、グラフト化ポリエステル鎖を有するカルボジイミド化合物を得ることも可能である。

また、グラフト化反応以外の方法で、カルボジイミド化合物の側鎖としてポリエステル鎖を導入する方法としては、例えば、上記の一般式(1)で表されるポリカルボジイミド化合物を、ポリエステル側鎖を有する鎖伸長剤を用いて鎖伸長させる方法等が利用できる。

【0058】

このような鎖伸長剤としては、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の水酸基を3つ以上有するポリオール化合物に、上記環状ポリエステル化合物を開環重合させて得られる化合物、上記低分子ジオール化合物に一部トリオール化合物を併用して、上記低分子ジカルボン酸と重縮合させて得られる化合物、ジメチロールプロピオン酸等のジオールモノカルボン酸に、ポリエステル鎖を分子内に有するエポキシ化合物を反応させて得られる化合物等を挙げる事ができる。

【0059】

以上に例示した様なカルボジイミド化合物において、側鎖として導入するポリエステル鎖は、分散媒体中でのカーボンブラックの分散安定性を向上させる作用を有するものであれば特に制限はないが、好ましくは式量が200以上であり、また、10000以下であることが好ましい。より好ましくは300以上であり、また、5000以下であるポリエステル鎖を挙げる事ができる。

【0060】

また、カルボジイミド当量としては100~50000であり、好適には、200以上であり、また、10000以下である。ここで、カルボジイミド当量が高すぎると、分散媒体中でのカーボンブラックの分散安定性が低下し、また、最終的にブラックマトリックスの皮膜となったときの絶縁性が低下して好ましくない。一方、カルボジイミド当量が低すぎると、カルボジイミド基が過剰に存在する

ことになり、やはり分散媒体中でのカーボンブラックの分散安定性が低下する以外にも、ブラックマトリックス用レジストインキ組成物で使用する皮膜形成樹脂と反応して、レジストインキ組成物が増粘・ゲル化するといった問題が生じる。

#### 【0061】

また、本発明で用いるカルボジイミド化合物の数平均分子量としては、1000以上であり、また、100000以下のものが好ましく、更に好ましくは、1000以上であり、また、50000以下である。カルボジイミド化合物の数平均分子量が高くなりすぎると、分散媒体中にカーボンブラックを分散させた際、及び、ブラックマトリックス用レジストインキ組成物とした際に、適切な粘度のものが得られにくくなり、特に高濃度のカーボンブラック分散体が必要なときは好ましくない。一方、数平均分子量が低くなりすぎると、分散媒体中でのカーボンブラックの分散安定性や、最終的にブラックマトリックスの皮膜となったときの絶縁性が低下して好ましくない。

#### 【0062】

そこで、主にカーボンブラック表面に存在する官能基の量や、利用する分野のそれぞれの要求性能に応じて、カルボジイミド化合物の分子内に存在するカルボジイミド基の数やポリエステル側鎖との比率は、適宜調整することが好ましい。

#### 【0063】

なお、一般式(3)や(9)で表される化合物は、比較的、簡単な合成条件で得られるという利点がある。しかしながら、少ないカルボジイミド基を有する化合物、例えば、一分子中に2つのカルボジイミド基を有するカルボジイミド化合物に、1つのポリエステル鎖をグラフト化反応させようとする、分子内にグラフト化ポリエステル鎖のないもの(カルボジイミド基を2つ含有)、分子内にグラフト化ポリエステル鎖を2つ有するもの(カルボジイミド基非含有)の、両方の副生成物がそれぞれの反応確率に応じて生成する。

#### 【0064】

このような場合、グラフト化ポリエステル鎖を2つ有する化合物が多く生成すると、本発明の効果が得られにくくなるため、例えば、分子内に平均0.7個程度

のグラフト化ポリエステル鎖が得られる条件で本発明で用いるカルボジイミド化合物を合成し、分子内にグラフト化ポリエステル鎖を1つ含有するものと含有しないものの混合物を多く生成させることが望ましい。

#### 【0065】

一方、一般式(11)で表される化合物と一般式(10)で表される化合物を反応させて得られる化合物、一般式(1)で表される化合物と側鎖としてポリエステル鎖を有する鎖伸長剤とを反応させて得られる化合物等は、分子内にポリエステル側鎖とカルボジイミド基とをそれぞれ少なくとも1つ有するカルボジイミド化合物が得られるという利点がある反面、イソシアネート基-水酸基の反応温度等、十分な合成条件を詰めてから行うことが必要となる。

#### 【0066】

次に、本発明で利用可能なカーボンブラックとしては、通常の印刷インキやブラックマトリックス用レジスト組成物等に一般的に用いられ、好ましくはpH7.0以下でカルボキシル基を有するカーボンブラックが使用できる。具体的には、以下に例示するようなカーボンブラックの1種又は2種以上を使用することができる。

#### 【0067】

まず、三菱化学社製のカーボンブラックとして、カーボンブラック#2700、#2650、#2600、#2400、#2350、#2200、#1000、#990、#970、MA600、MA77、MA7、MA8、MA11、MA100、MA220等を挙げる事ができる。

また、キャボット社製のカーボンブラックとして、MONARCH1400、MONARCH1300、MONARCH1100、MONARCH1000、MOGUL-L、REGAL400R、REGAL350R等を挙げる事ができる。

#### 【0068】

また、デグサ社製のカーボンブラックとして、ColorBlack Fw200、ColorBlack Fw2、ColorBlack Fw2V、ColorBlack Fw1、ColorBlack Fw18、ColorBlack

ck S170、ColorBlack S160、SpecialBlack 6、SpecialBlack5、SpecialBlack4、SpecialBlack4A、SpecialBlack550、SpecialBlack350、SpecialBlack250、SpecialBlack100、Printex150T、PrintexU、PrintexV、Printex140U、Printex140V等を挙げる事ができる。なお、これらはいずれも商品名である。

とりわけ、ブラックマトリックス用レジストインキ組成物として、高絶縁性の皮膜を形成するためには、一旦分散したら凝集体を形成し難いカーボンブラックを利用することが好ましい。

#### 【0069】

また、本発明で使用するカーボンブラックは、平均一次粒径が $0.15\mu\text{m}$ 以下の小さいものが好ましいが、このようなカーボンブラックを分散させると、主として茶系統の色調を有する。そこで、必要に応じて補色用顔料を混合させ、色相をニュートラルブラックにするのが好ましい。補色用顔料としては、着色力の高い青色有機顔料及び着色力の高い紫色有機顔料の混合物を使用することができる。青色有機顔料の具体例としては、ピグメントブルー15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:5、15:6、16、21、22、60、64等が、紫色有機顔料としては、ピグメントバイオレット19、23、29、31、32、33、36、37、39、43、50等が挙げられる。これらの中でも、ピグメントブルー15、15:1、15:2、15:6、ピグメントバイオレット23、31、33、43、50が好ましい。

#### 【0070】

次に、本発明で特定するカルボジイミド化合物を用いて、カーボンブラックを処理する方法について説明する。

本発明でいう処理とは、カーボンブラック分散粒子表面の全面又は一部をカルボジイミド化合物で被覆処理するものであって、具体的には、カーボンブラック、カルボジイミド化合物、及び、必要に応じてカーボンブラックの分散媒体、補色用有機顔料、その他の添化剤等の混合物を、ロールミル、ニーダー、高速攪拌装

置、ビーズミル、ボールミル、サンドミル、超音波分散機、高圧分散装置等を用いて混練し、分散・被覆処理する方法を挙げることができる。

#### 【0071】

本発明においては、カルボジイミド化合物の分子内に存在するカルボジイミド基が、カーボンブラック表面に存在するカルボキシル基や水酸基等の官能基と反応して、共有結合による強い吸着力を持つように処理することが好ましい。より好ましくは、カルボジイミド化合物のカルボジイミド基と、カーボンブラック表面のカルボキシル基とを反応させることにより処理カーボンブラックを得ることである。

なお、カルボジイミド化合物のみでカーボンブラックの処理を行うには、カルボジイミド化合物の融点以上であって、また、カルボジイミド基と、カーボンブラック表面に存在する官能基との反応を促進できる温度まで加温することが好ましい。上記の反応を促進する温度としては、概ね100℃以下であって、好ましくは40～80℃程度である。このような方法から得られる処理カーボンブラックは、粗粉碎又はチップ状としておき、後から任意の用途で好適な分散媒体中に分散して利用することができる。

#### 【0072】

一方、本発明で用いるカルボジイミド化合物を溶解可能で、カーボンブラックを安定的に分散できる有機系分散媒体又は水性媒体中に、カーボンブラックを分散させながら処理を行う方法では、比較的低温でも処理が可能であるが、さらに上記反応を促進する温度まで加温することがより好ましい。そして、インキや塗料の分野で好適に利用される分散媒体中に、カーボンブラックを微細に分散して処理が行われたものについては、そのままカーボンブラック分散体としてインキ化や塗料化が可能である。

#### 【0073】

ここで、インキや塗料の分野で好適に利用される分散媒体を例示すると、有機系分散媒体として、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロ

ピレングリコールモノエチルエーテル等の(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテル類;エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類;ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類;メチルエチルケトン、メチルソブチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等のケトン類;2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル等の乳酸アルキルエステル類;2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エステル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、プロピオン酸n-ブチル、アセト酢酸メチル、蟻酸n-アミル、ピルビン酸エチル等のエステル類;トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類;n-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類を挙げる事ができる。なお、これらの分散媒体は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0074】

また、水性媒体としては、水のみであってもよく、水混和性の有機系分散媒体との併用であってもよい。

さらに、カーボンブラックの処理を行うために用いるカルボジイミド化合物の使用比率は、好ましくはカーボンブラックに対して5wt% (質量%) 以上であり、また、100wt%以下である。より好ましくは5以上であり、また、50wt%以下であるが、カーボンブラック表面に存在する官能基の多少や、分散性能、流動性、絶縁性等の要求性能等によって調整するのが好ましい。

#### 【0075】

このようにして得られた処理カーボンブラックは、必要に応じて各種バインダー樹脂、溶剤、界面活性剤、その他の各種添加剤を含有させて、インキや塗料の分野で好適に利用されることになる。本発明においては、分散媒体中に処理カーボ



ンブラックを分散させた分散体組成物、すなわち処理カーボンブラックを含有するカーボンブラック分散体やブラックマトリックス用レジスト組成物に利用されることが好ましく、このようなカーボンブラック分散体やブラックマトリックス用レジスト組成物もまた本発明を構成するものである。本発明の処理カーボンブラックの用途の一例として、ブラックマトリックス用レジスト組成物について説明する。

#### 【0076】

ブラックマトリックス用レジスト組成物は、活性エネルギー線硬化性を有し、アルカリ現像が可能な、遮光性の皮膜を形成するレジスト組成物である。そして、本発明の処理カーボンブラックに加えて、皮膜形成樹脂、活性エネルギー線硬化性不飽和結合を分子内に有するモノマー、光開始剤、溶剤から主として構成され、必要に応じて重合禁止剤等の各種添加剤を含有させて得られるものである。

#### 【0077】

ここで、本発明のブラックマトリックス用レジスト組成物で使用する皮膜形成樹脂としては、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、シトコラン酸、無水シトコラン酸、シトコラン酸モノアルキルエステル等のカルボキシル基含有モノマーと、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、メチルアタリレート、エチルアタリレート、プロピルアタリレート、ブチルアタリレート、ステアリルアタリレート、ラウリルアタリレート、ベンジルアタリレート等の(メタ)アクリル酸エステルと、スチレン、スチレン誘導体、その他の重合性モノマーとの共重合体等の公知の樹脂が例示でき、これらは単独で又は併用して使用できる。

#### 【0078】

また、活性エネルギー線硬化性不飽和結合を分子内に有するモノマーとしては、該不飽和結合を1個有する、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート類；ベンジル(メタ)アクリレート等の

アラルキル（メタ）アタリレート；エトキシエチル（メタ）アクリレート、プロポキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート等のアルコキシアルキル（メタ）アクリレート類；N，N－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノアルキル（メタ）アクリレート類；ジエチレングリコールエチルエーテル、トリエチレングリコールブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル等のポリアルキレングリコールアルキルエーテルの（メタ）アクリル酸エステル類；ヘキサエチレングリコールフェニルエーテル等のポリアルキレングリコールアリールエーテルの（メタ）アクリル酸エステル類；イソボルニル（メタ）アクリレート；グリセロール（メタ）アクリレート；2－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類等が例示できる。

#### 【0079】

また、該不飽和結合を分子内に2個以上有する、ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、1，4－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，3－ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等のポリオールポリ（メタ）アクリレート類が挙げられる。これらのモノマーは、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

#### 【0080】

また、使用できる光開始剤としては、特に制限なく、例えば、ベンゾフェノン、N，N－テトラエチル－4，4－ジアミノベンゾフェノン、4－メトキシ－4－ジメチルアミノベンゾフェノン、ベンジル－2，2－ジエトキシアセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベ

ンジルジメチルケタール、 $\alpha$ -ヒドロキシイソブチルフェノン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、 $\pi$ -ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2,3-ジクロロアントラキノン、3-クロロ-2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、1,4-ナフトキノン、1,2-ベンゾアントラキノン、1,4-ジメチルアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、トリアジン系光重合開始剤等が挙げられる。これらの光重合開始剤は単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

#### 【0081】

また、使用できる溶剤としては、上記に挙げた分散媒体と同様のものが使用できる。

さらに、本発明のブラックマトリックス用レジスト組成物には、必要に応じて、暗反応を制御するためにヒドロキノン、ピロガノール、 $\pi$ -ブチルカテコール等の熱重合禁止剤；顔料誘導体；顔料分散助剤；基板との密着性を向上させるためのシランカップリング剤やチタネートカップリング剤；紫外線吸収剤；酸化防止剤等の各種添加剤と適宜使用することができる。

#### 【0082】

以上の材料から、ブラックマトリックス用レジスト組成物を製造するためには、上記の方法により、分散媒体中に処理カーボンブラックを分散させた分散体組成物（カーボンブラック分散体）に、上記活性エネルギー線硬化性不飽和二重結合を分子内に有するモノマー、光開始剤、樹脂、必要に応じ溶剤、その他添加剤を加え、高速攪拌装置や高圧乳化装置を用いて混合する方法が利用できる。

#### 【0083】

本発明のカーボンブラック分散体やブラックマトリックス用レジスト組成物は、カーボンブラック含有量が高濃度になっても良好な分散安定性と流動性を有し、それにより形成される皮膜は、薄膜で隠蔽力が大きく、絶縁性に優れるものである。従って、例えば、本発明のブラックマトリックス用レジスト組成物は、TFT方式のアレイ基盤側に設けられるブラックマトリックスのように、高い絶縁性が要求されるブラックマトリックスの材料として好適に適用できるものである。

【0084】

## 【実施例】

以下、実施例によって、本発明のカーボンブラック分散体組成物、及び、ブラックマトリックス用レジスト組成物をさらに詳細に説明するが、本発明はその主旨と適用範囲を逸脱しない限りこれらに限定されるものではない。なお、以下の記述において、「部」は「重量部」を示す。

【0085】

## [カルボジイミド化合物の調製]

## 調製例 1

還流冷却管、窒素ガス導入管、攪拌棒、温度計を備えた四つ口フラスコに、イソシアネート基を有するカルボジイミド当量 316 のポリカルボジイミド化合物 50.0 部、分子量 1000 のポリ(3-メチルペンチルアジペート)ジオール 115.7 部を仕込み、約 100℃ で 5 時間保持して、イソシアネート基と水酸基とを反応させ、次いで末端にカルボキシル基を有する分子量 2000 のポリカプロラク톤の開環重合体 84.6 部を仕込み、約 100℃ で 2 時間保持して、カルボジイミド基とカルボキシル基とを反応させた後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 375.5 部を仕込んで数平均分子量約 4200、カルボジイミド当量 1583 のカルボジイミド化合物 1 を得た。

【0086】

## 調製例 2

分子量 1000 のポリ(3-メチルペンチルアジペート)ジオールを、分子量 1000 のポリプロピレングリコールに変更した以外は調製例 1 と同様にして、数平均分子量約 4200、カルボジイミド当量 1583 のカルボジイミド化合物 2 を得た。

【0087】

## 調製例 3

分子量 1000 のポリ(3-メチルペンチルアジペート)ジオールを、分子量 1000 のポリブチルメタクリレートジオールに変更した以外は調製例 1 と同様にして、数平均分子量約 4200、カルボジイミド当量 1583 のカルボジイミド

化合物3を得た。

【0088】

#### 調製例4

還流冷却管、窒素ガス導入管、攪拌棒、温度計を備えた四つ口フラスコに、イソシアネート基を有するカルボジイミド当量316のポリカルボジイミド化合物50.0部、分子量1000のポリ(3-メチルペンチルアジペート)ジオール115.7部を仕込み、約100℃で5時間保持して、イソシアネート基と水酸基とを反応させ、次いで末端にカルボキシル基を有する分子量1000のポリカプロラク톤の開環重合体38.8部を仕込み、約100℃で2時間保持して、カルボジイミド基とカルボキシル基とを反応させた後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート306.8部を仕込んで数平均分子量約3500、カルボジイミド当量1293のカルボジイミド化合物4を得た。

【0089】

#### 調製例5

還流冷却管、窒素ガス導入管、攪拌棒、温度計を備えた四つ口フラスコに、イソシアネート基を有するカルボジイミド当量316のポリカルボジイミド化合物50.0部、エチレングリコール1.8部と分子量1000のポリ(3-メチルペンチルアジペート)ジオール57.9部を仕込み、約100℃で5時間保持して、イソシアネート基と水酸基とを反応させ、次いで末端にカルボキシル基を有する分子量2000のポリカプロラク톤の開環重合体84.6部を仕込み、約100℃で2時間保持して、カルボジイミド基とカルボキシル基とを反応させた後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート291.5部を仕込んで数平均分子量約3300、カルボジイミド当量693のカルボジイミド化合物5を得た。

【0090】

#### 調製例6

還流冷却管、窒素ガス導入管、攪拌棒、温度計を備えた四つ口フラスコに、イソシアネート基を有するカルボジイミド当量96のポリカルボジイミド50.0部、分子量500のポリ(3-メチルペンチルアジペート)ジオール0.72部を

仕込み、約 100℃で5時間保持して、イソシアネート基と水酸基とを反応させ、次いで末端にカルボキシル基を有する分子量500のポリカプロラク톤の開環重合物0.37部を仕込み、約100℃で2時間保持して、カルボジイミド基とカルボキシル基とを反応させた後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート77.0部を仕込んで数平均分子量約70000、カルボジイミド当量98のカルボジイミド化合物6を得た。

【0091】

#### 調製例7

還流冷却管、窒素ガス導入管、攪拌棒、温度計を備えた四つ口フラスコに、イソシアネート基を有するカルボジイミド当量322のポリカルボジイミド5.0部、分子量30000のポリ(3-メチルペンチルアジペート)ジオール464.3部を仕込み、約100℃で5時間保持して、イソシアネート基と水酸基とを反応させ、次いで末端にカルボキシル基を有する分子量40000のポリカプロラク톤の開環重合物310.6部を仕込み、約100℃で2時間保持して、カルボジイミド基とカルボキシル基とを反応させた後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート1,170部を仕込んで数平均分子量約101000、カルボジイミド当量50223のカルボジイミド化合物7を得た。

【0092】

#### 調製例8

還流冷却管、窒素ガス導入管、攪拌棒、温度計を備えた四つ口フラスコに、イソシアネート基を有するカルボジイミド当量316のポリカルボジイミド50.0部、分子量1000のポリ(3-メチルペンチルアジペート)ジオール115.7部を仕込み、約100℃で5時間保持して、イソシアネート基と水酸基とを反応させた後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート248.6部を仕込んで数平均分子量約2800、カルボジイミド当量1048のグラフト化ポリエステル鎖非含有のカルボジイミド化合物8を得た。

【0093】

#### 調製例9

還流冷却管、窒素ガス導入管、攪拌棒、温度計を備えた四つ口フラスコに、イソ

シアネート基を有するカルボジイミド当量316のポリカルボジイミド50.0部、分子量1000のポリ(3-メチルペンチルアジペート)ジオール115.7部を仕込み、約100℃で5時間保持して、イソシアネート基と水酸基とを反応させ、次いで末端にカルボキシル基を有する分子量2000のポリカプロラクトンの開環重合体338.6部を仕込み、約100℃で2時間保持して、カルボジイミド基とカルボキシル基とを反応させた後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート756.5部を仕込んで数平均分子量約8500のカルボジイミド基非含有化合物1を得た。

## 【0094】

[実施例1～7、比較例1～6の調製]

表-1の組成の材料を、ビーズミルで一昼夜混練し、実施例1～7、比較例1～6の処理カーボンブラックの分散体を調製した。

[ブラックマトリックス用レジスト組成物1～13の調製]

高速攪拌機を用いて、上記実施例1～7、比較例1～6の処理カーボンブラックの分散体と他の材料とを表-2の組成になるように均一に混合した後、孔径3μmのフィルターで濾過し、ブラックマトリックス用レジスト組成物1～13を得た。

## 【0095】

[評価試験]

## 1. 分散安定性

実施例1～7、比較例1～6の処理カーボンブラックの分散体、及び、ブラックマトリックス用レジスト組成物1～13をそれぞれガラス瓶に採り、密栓して室温で7日保存した後の状態を下記評価基準に従って評価した。

評価基準

A：増粘、沈降物が共に認められない。

B：軽く振盪すると元に戻る程度の増粘と沈降物が認められる。

C：強く振盪しても元に戻らない程度の増粘と沈降物が認められる。

## 【0096】

## 2. レジストパターンの濃度

上記分散安定性でA又はBの評価の得られた、ブラックマトリックス用レジスト組成物1～7、9、10、12、13をスピコートにて膜厚 $1\mu\text{m}$ になるようにガラス基板上に塗布し、 $100^{\circ}\text{C}$ で3分間プレバークした後、高圧水銀灯で露光し、更に $230^{\circ}\text{C}$ で30分間ポストバークを行い、ベタ部のみで形成されたレジストパターンを得た。

得られた各ベタ部のレジストパターンの光学濃度をマクベス濃度計(TD-93

1、商品名、マクベス社製)で測定した。

【0097】

### 3. レジストパターンの抵抗値

上記の方法から得られたレジストパターンの表面抵抗値を抵抗測定器(R8340/8340A、商品名、アドバンテスト社製)で測定した。

【0098】

### 4. レジストパターンの現像性

上記分散安定性でA又はBの評価の得られた、ブラックマトリックス用レジストインキ組成物1～7、9、10、12、13をスピコートにて膜厚 $1\mu\text{m}$ になるようにガラス基板上に塗布し、 $100^{\circ}\text{C}$ で3分間プレバークした。得られた塗膜を、 $0.15\%\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液を使用して現像し、未硬化部分のレジスト組成物が完全に除去できる間での時間から現像性を評価した。

A: 30秒以内に完全に除去できる。

B: 30秒を超えて60秒以内に完全に除去できる。

C: 60秒を超えても完全に除去できない。

【0099】

これらの結果を表1及び表2に示した。

【0100】



【表 1】

表面処理カーボンブラック分散体の調製														
	実施例								比較例					
	1	2	3	4	5	6	7		1	2	3	4	5	6
カーボンブラック A <sup>(1)</sup>	20	20	20	20	20	-	-		20	20	20	20	20	20
カーボンブラック B <sup>(2)</sup>	-	-	-	-	-	20	-		-	-	-	-	-	-
カーボンブラック C <sup>(3)</sup>	-	-	-	-	-	-	20		-	-	-	-	-	-
カルボシイ	1	8	-	-	-	8	8		-	-	-	-	-	-
	2	-	8	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-
	3	-	-	8	-	-	-		-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	8	-		-	-	-	-	-	-
ニド化合物	6	-	-	-	-	-	-		8	-	-	-	-	-
	7	-	-	-	-	-	-		-	8	-	-	-	-
	8	-	-	-	-	-	-		-	-	8	-	-	-
カルボシイ・基非含有化合物 1	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	8	-	-
顔料分散剤	A <sup>(4)</sup>	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-	2	-
	B <sup>(5)</sup>	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	6
溶剤	PGMME <sup>(6)</sup>	72	72	72	72	72	72		72	72	72	72	78	74
(評価)	分散安定性	A	A	A	A	A	A		A	B	B	C	B	B

\*1) カーボンブラック A : 平均一次粒子径 56nm、pH=3.1

\*2) カーボンブラック B : 平均一次粒子径 24nm、pH=3.0

\*3) カーボンブラック C : 平均一次粒子径 24nm、pH=2.5

\*4) 顔料分散剤 A : SOLSPERSE24000 (商品名、7C社製)

\*5) 顔料分散剤 B : Disperbyk-161 (商品名、トクナグミ社製)

\*6) PGMME A = γ-ブチロラクトン/エチレングリコール

【0101】

【表2】

ブラックマトリックス用レジストインキ組成物の調整												
ブラックマトリックス用レジストインキ組成物												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
実施例 1	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
実施例 2	-	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
実施例 3	-	-	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-
実施例 4	-	-	-	40	-	-	-	-	-	-	-	-
実施例 5	-	-	-	-	40	-	-	-	-	-	-	-
実施例 6	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-	-	-
実施例 7	-	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-	-
比較例 1	-	-	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-
比較例 2	-	-	-	-	-	-	-	-	40	-	-	-
比較例 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40	-	-
比較例 4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40	-
比較例 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40
比較例 6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BMA/MAA共重合体*7)	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	7.1
DPEHA*8)	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	3.1
イソキ7907	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0
PGMMEA	51.2	51.2	51.2	51.2	51.2	51.2	51.2	51.2	51.2	51.2	51.2	48.8
分散安定性	A	A	A	A	A	A	A	C	B	B	C	B
濃度	3.9	3.8	3.8	3.9	3.8	3.4	3.4	-	3.6	3.9	-	3.8
抵抗値(Ω/□)	$\geq 1 \times 10^{12}$	$\geq 1 \times 10^{12}$	$\geq 1 \times 10^{12}$	$\geq 1 \times 10^{12}$	$\geq 1 \times 10^{12}$	$\geq 1 \times 10^{12}$	$\geq 1 \times 10^{12}$	-	$1 \times 10^5$	$1 \times 10^{10}$	-	$1 \times 10^5$
現像性	B	A	B	B	B	B	B	-	C	B	-	B

\*7) BMA/MAA共重合体=ベンジルタリレート/タリ酸共重合体

\*8) DPEHA=ジベンジリレート/タリ酸共重合体

【0102】

## 【発明の効果】

本発明で得られた処理カーボンブラックを利用すると、高濃度でも良好な分散安定性と流動性を有するインキや塗料を得ることができるために、薄膜でも着色力及び隠蔽力の高い皮膜を形成することが可能となる。そして、形成される皮膜は高い絶縁性を有するため、例えば、カラー液晶ディスプレイのブラックマトリックス等のより薄膜で高い遮蔽性と高絶縁性の要求される用途で極めて有用な処理カーボンブラックである。

また本発明のカーボンブラック分散体やブラックマトリックス用レジスト組成物は、このような本発明の処理カーボンブラックを含有するため、高い絶縁性が要求されるブラックマトリックスの材料等に好適に適用できるものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分散媒体中に分散したときに、高濃度であっても良好な流動性を有し、分散安定性が高く、さらに高絶縁性の皮膜を形成することが可能であって、TFT方式のアレイ基盤側に設けられるブラックマトリックスのように、高い絶縁性が要求されるブラックマトリックスの材料として好適に適用できる、処理されたカーボンブラックを提供する。

【解決手段】 カルボジイミド基を有するカルボジイミド化合物を用いて処理してなる処理カーボンブラックであって、該カルボジイミド化合物は、分子内にポリエステル側鎖を有し、かつカルボジイミド当量が100～50000のものである処理カーボンブラック。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-064416
受付番号	50200329621
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 3月12日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 3月 8日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000105947]

1. 変更年月日	2001年 8月 8日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪府大阪市西区江戸堀1丁目23番37号
氏 名	サカタインクス株式会社